

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-48910

(P2001-48910A)

(43) 公開日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-7コード*(参考)
C 0 8 F 4/64		C 0 8 F 4/64	4 J 0 2 8
210/00		210/00	4 J 1 0 0
232/00		232/00	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願平11-229185

(22) 出願日 平成11年8月13日 (1999.8.13)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 杉村 健司

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社

(72) 発明者 高木 幸浩

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社

(72) 発明者 藤田 照典

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社

最終頁に続く

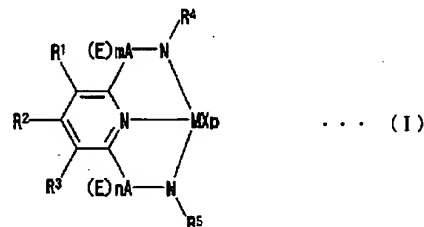
(54) 【発明の名称】 環状オレフィン系共重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 特定の遷移金属化合物を含む触媒の存在下に直鎖状または分岐鎖状のオレフィンと環状オレフィンとを共重合させて環状オレフィン系共重合体を製造する方法を提供すること。

【解決手段】 (A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と、(B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および (B-3) 遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物とからなる触媒の存在下に、直鎖状または分岐鎖状のオレフィンと環状オレフィンとを共重合させることを特徴とする環状オレフィン系共重合体の製造方法；

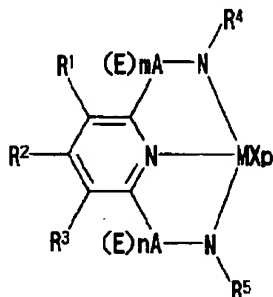
【化1】



(式中、Mは、チタン、ジルコニウムなど、R¹～R⁵はハロゲン、炭化水素基など、Aは炭素などを示し、mおよびnは0～2の整数、Eは炭素、窒素などの元素を有する置換基を示し、pは、Mの価数を満たす数であり、Xは、ハロゲン原子などを示す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、(B) (B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれ



(式中、Mは、周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、 $R^1 \sim R^5$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、アシル基、アミド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ニトリル基またはニトロ基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、Aは、互いに同一でも異なってもよく、周期表第13～16族の原子を示し、mおよびnは、0～2の整数を示し、Eは、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基を示し、Eが複数の場合には、複数のEは、互いに同一でも異なってもよく、またEで示される2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、pは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示し、pが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また2個以上のXが互いに連結して環を形成していてもよい。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、環状オレフィン系共重合体の製造方法に関し、さらに詳しくは、特定の遷移金属化合物を含む触媒の存在下に直鎖状または分岐鎖状のオレフィンと環状オレフィンとを共重合させて環状オレフィン系共重合体を製造する方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】オレフィン重合用触媒としては、いわゆるカミンスキー触媒がよく知られている。この触媒は非常に重合活性が高く、分子量分布が狭い重合体を得られるという特徴がある。

【0003】このようなカミンスキー触媒に用いられる

る少なくとも1種の化合物とからなる触媒の存在下に、直鎖状または分岐鎖状のオレフィンと環状オレフィンとを共重合させることを特徴とする環状オレフィン系共重合体の製造方法；

【化1】

... (I)

遷移金属化合物としては、たとえばビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド(特開昭58-19309号公報)や、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド(特開昭61-130314号公報)などが知られている。また重合に用いる遷移金属化合物が異なると、オレフィン重合活性や得られたポリオレフィンの性状が大きく異なることも知られている。

【0004】さらに最近新しいオレフィン重合用触媒としてたとえば特開平8-245713号公報には、チタン-窒素結合を有するチタンアミド化合物とアルミノキサンからなるオレフィン重合用触媒、WO98/46651には、ジルコニウム-窒素結合を有するジルコニウムアミド化合物とホウ素化合物からなるオレフィン重合用触媒が提案されている。

【0005】また、Organometallics第15巻2672頁(1996年)、Journal of Chemical Society, Dalton Transactions1997年2487頁には、ジルコニウム-窒素結合を有するジルコニウムアミド化合物を成分とするオレフィン重合用触媒が記載されている。

【0006】ところで一般にポリオレフィンは、機械的特性などに優れているため、各種成形体用など種々の分野に用いられているが、近年ポリオレフィンに対する物性の要求が多様化しており、様々な性状のポリオレフィンが望まれている。また生産性の向上も望まれている。このような状況のもと遷移金属化合物を含む触媒を用いて高い重合活性で、優れた性状を有するポリオレフィン、特に環状オレフィン系共重合体を製造する方法の出現が望まれている。

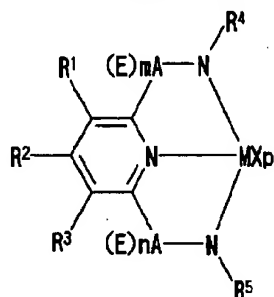
【0007】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、遷移金属化合物を含む触媒を用いて高い生産性で生産性で環状オレフィン系共重合体

が得られる製造方法を提供することを目的としている。

【0008】

【発明の概要】本発明に係る環状オレフィン系共重合体の製造方法は、(A)下記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、(B)(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなる触媒の存在下に、直鎖状または分岐鎖状のオレフィンと環状オレフィンとを共重合させることを特徴としている。



... (I)

【0010】(式中、Mは、周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、R¹～R⁵は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、アシル基、アミド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ニトリル基またはニトロ基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、Aは、互いに同一でも異なってもよく、周期表第13～16族の原子を示し、mおよびnは、0～2の整数を示し、Eは、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基を示し、Eが複数の場合には、複数のEは、互いに同一でも異なってもよく、またEで示される2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、pは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示し、pが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また2個以上のXが互いに連結して環を形成していてもよい。)

てもよく、また2個以上のXが互いに連結して環を形成していてもよい。)

【0011】

【発明の具体的な説明】以下、本発明に係る環状オレフィン系共重合体の製造方法について具体的に説明する。

【0012】本発明の製造方法では、直鎖状または分岐鎖状のオレフィンと環状オレフィンとを共重合させるに際して、触媒として、(A)下記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、(B)(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(B-3)遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とが用いられる。

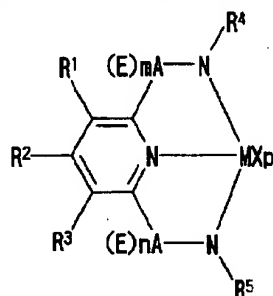
【0013】まず、本発明で用いられる触媒を形成する各成分について説明する。

(A) 遷移金属化合物

本発明で用いられる(A)遷移金属化合物は、下記一般式(I)で表される化合物である。

【0014】

【化3】



... (I)

【0015】式中、Mは周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの周期表第4族の遷移金属原子であることが好ましく、特にジルコニウム、チタンが好ましい。なお、M-Nは化学結合または配位結合を示す。

結合または配位結合を示す。

【0016】R¹～R⁵は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリー

ロキシ基、エステル基、アシル基、アミド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ニトリル基またはニトロ基を示す。

【0017】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの炭素原子数が1~20の直鎖または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、アントリルなどの炭素原子数が6~20のアリール基；これらのアリール基に、前記ハロゲン原子、前記炭素原子数が1~20のアルキル基、前記炭素原子数が6~20のアリール基、後述するような、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、アシル基、アミド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ニトリル基およびニトロ基などの置換基が1~5個置換した置換アリール基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基などが挙げられる。

【0018】ハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。有機シリル基として具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリルなどが挙げられる。

【0019】アルコキシ基として具体的には、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシなどが挙げられる。アリーロキシ基として具体的には、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが挙げられる。

【0020】エステル基として具体的には、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、*p*-クロロフェノキシカルボニルなどが挙げられる。アシル基として具体的には、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、バレリル、パルミトイル、ステアロイル、オレオイル、ベンゾイル、トルオイル、サリチロイル、シンナモイル、ナフトイル、フロイルなどが挙げられる。

【0021】アミド基として具体的には、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*-メチルベンズアミドなどが挙げられる。アミノ基として具体的には、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジフェニルアミノなどが挙げられる。

【0022】スルホンアミド基として具体的には、フェニルスルホンアミド、*N*-メチルフェニルスルホンア

ミド、*N*-メチル-*p*-トルエンスルホンアミドなどが挙げられる。スルホニル基として具体的には、メシル、エタンスルホニル、メトキシスルホニル、ベンゼンスルホニル、トシルなどが挙げられる。

【0023】これらのうち、 $R^1 \sim R^3$ は、水素原子、炭化水素基、有機シリル基であることが好ましい。また、 R^4 および R^5 は、炭化水素基、有機シリル基、アシル基、スルホニル基であることが好ましく、特に炭素原子数1~20のアルキル基が1~5個置換した置換アリール基が好ましい。なお、 $R^1 \sim R^5$ で示される基のうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子とともに芳香族環、脂肪族環などの環を形成していてもよい。

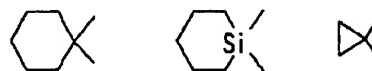
【0024】Aは、互いに同一でも異なってもよく、周期表第13~16族の原子を示し、具体的にはホウ素原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、リン原子、硫黄原子、ゲルマニウム原子、セレン原子、スズ原子などが挙げられ、炭素原子またはケイ素原子であることが好ましい。

【0025】 m および n は、0~2の整数である。Eは、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基であり、好ましくは炭素、水素、窒素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する置換基である。Eが複数の場合には、複数のEは、互いに同一でも異なってもよく、またEで示される2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0026】このような $-(E)_m-A-$ および $-(E)_n-A-$ で示される基として具体的には $-CH_2-$ 、 $-C(Me)_2-$ 、 $-C(Ph)_2-$ 、 $-Si(Me)_2-$ 、 $-Si(Ph)_2-$ 、 $-Si(Me)(Ph)-$ 、

【0027】

【化4】



などのような基が挙げられる。

【0028】なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Phはフェニル基を示す。

【0029】 p は、 M の価数を満たす数であり、0~4の整数である。Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示す。なお、 p が2以上の場合には、Xで示される複数の基は、互いに同一でも異なってもよい。

【0030】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭素原子数が1~20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられ、より具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブ

チル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。

【0031】炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1～20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基としては、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などが挙げられる。

【0032】イオウ含有基としては、前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソプロピルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスル

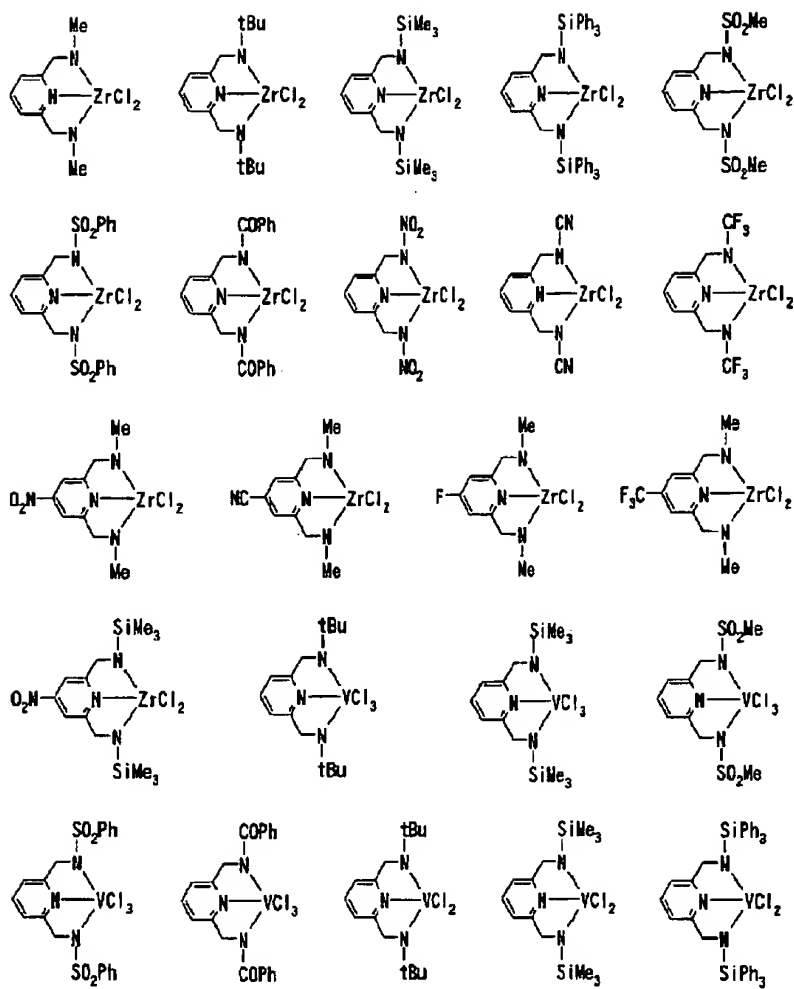
フォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

【0033】ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

【0034】これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。またpが2以上の場合には、2個以上のXが互いに連結して環を形成していてもよい。以下に、上記一般式(I)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0035】

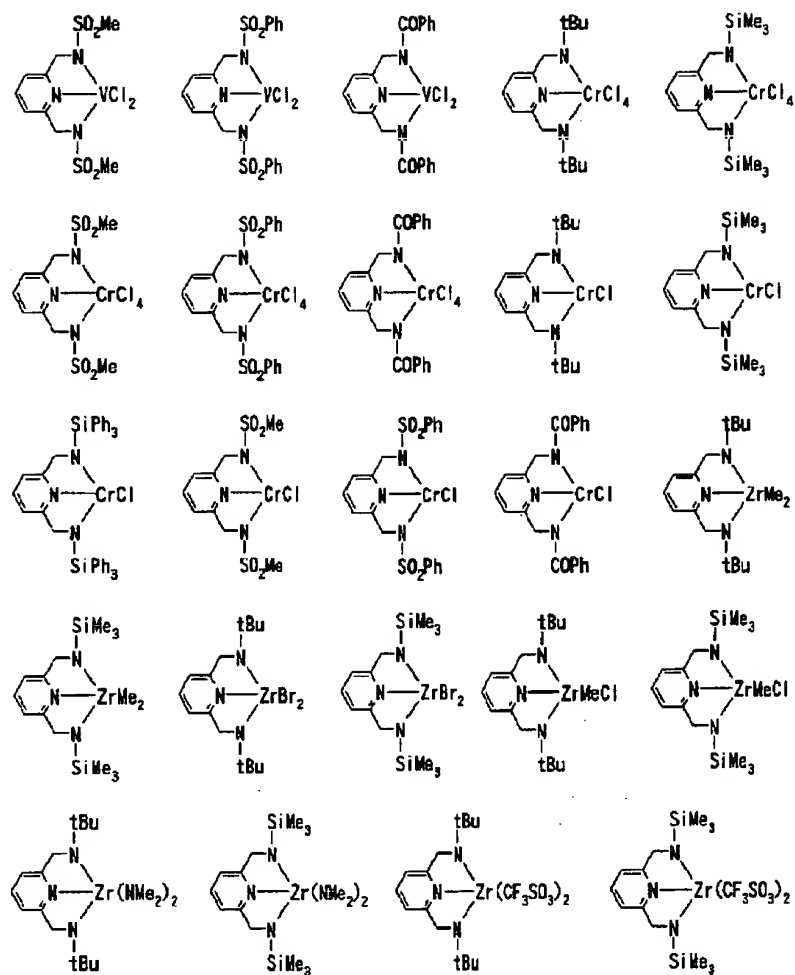
【化5】



【0036】

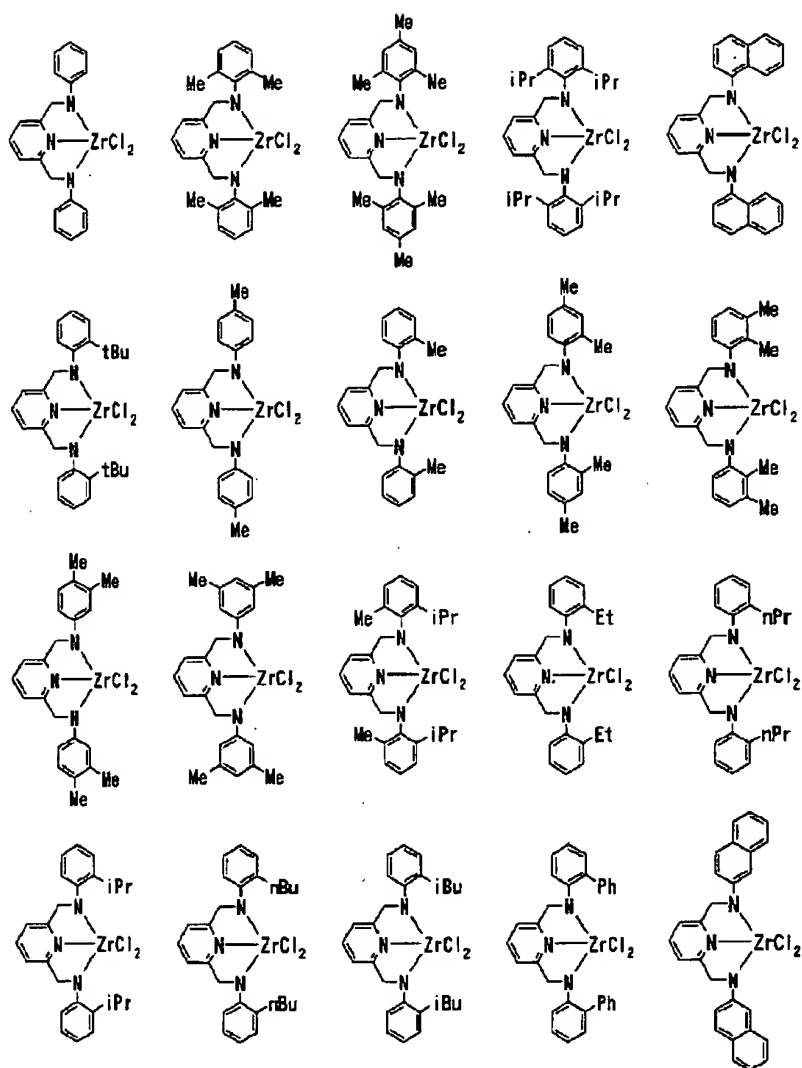
【化6】

(7) 開2001-48910 (P2001-4895)



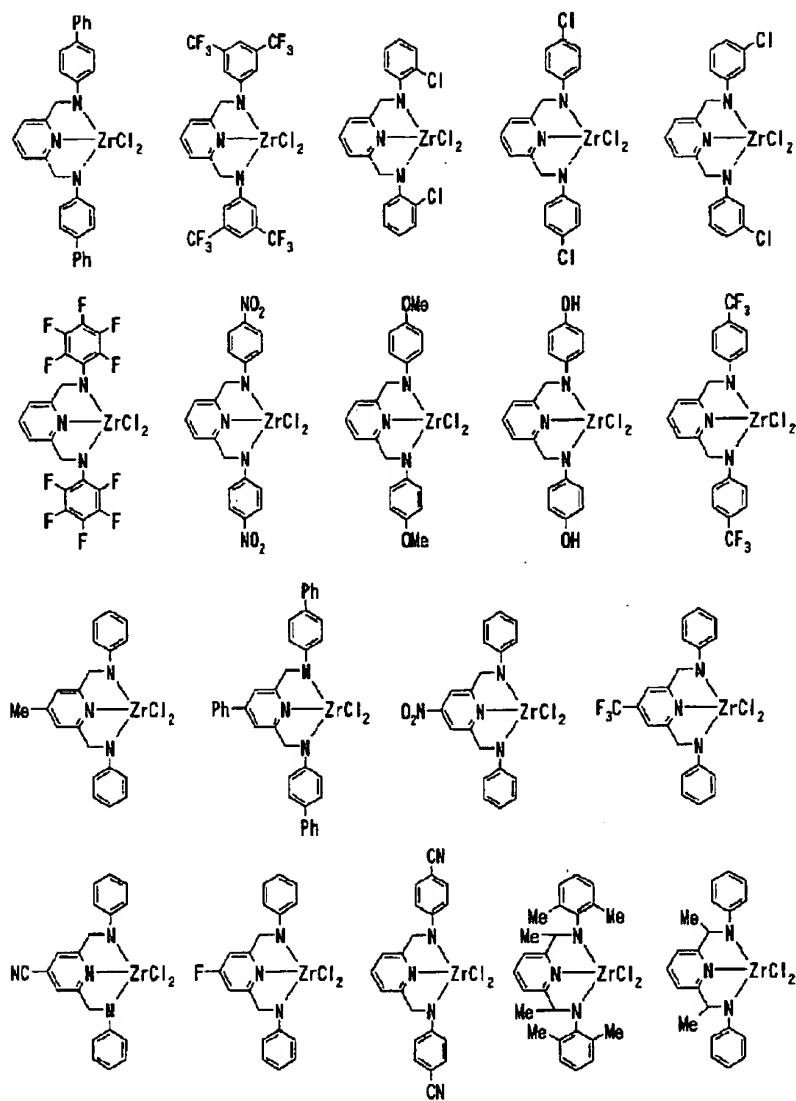
【0037】

【化7】



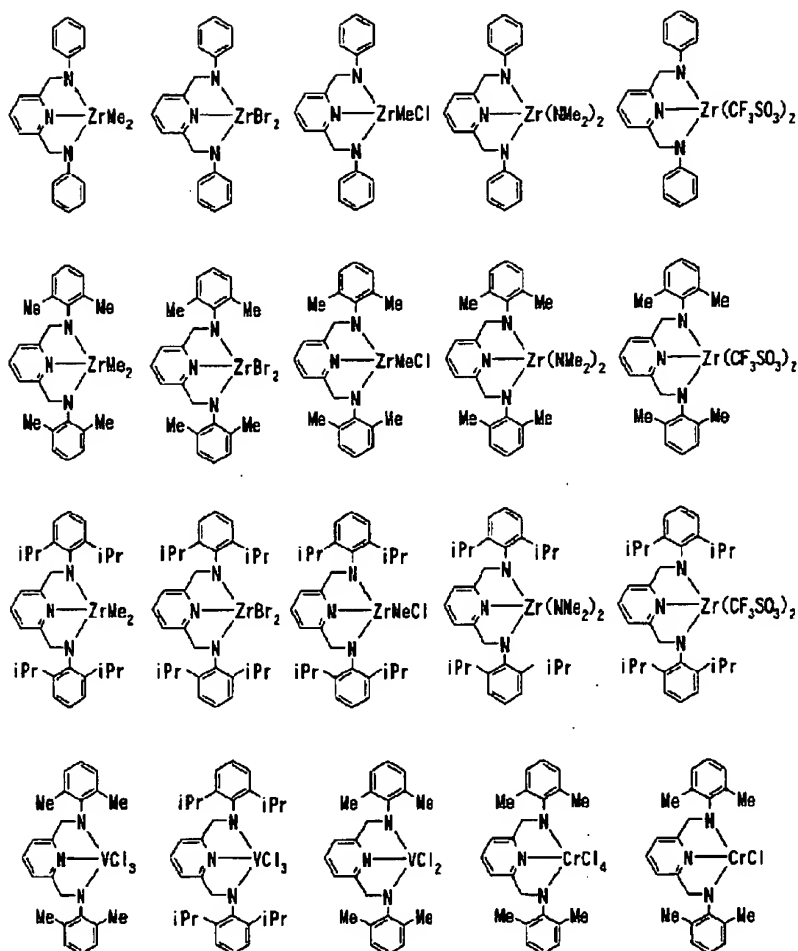
【0038】

【化8】



【0039】

【化9】



【0040】なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、nPrはn-プロピル基を示し、iPrはイソプロピル基を示し、nBuはn-ブチル基を示し、iBuはイソブチル基を示し、tBuはtert-ブチル基を示し、Phはフェニル基を示す。本発明では、上記のような化合物において、ジルコニウムをチタン、ハフニウムに置き換えた遷移金属化合物、バナジウムをニオブ、タンタルに置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0041】(B-1)有機金属化合物

本発明で用いられる(B-1)有機金属化合物として、具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

【0042】

(B-1a) 一般式 $R^a_n Al(OR^b)_m H_p X_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である。)で表

される有機アルミニウム化合物。

【0043】(B-1b) 一般式 $M^2 A 1 R^a_4$

(式中、 M^2 はLi、NaまたはKを示し、 R^a は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。)で表される第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物。

【0044】(B-1c) 一般式 $R^a R^b M^3$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 M^3 はMg、ZnまたはCdを示す。)で表される第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

【0045】前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。

一般式 $R^a_n Al(OR^b)_{3-n}$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、nは好ましくは1、 $5 \leq m \leq 3$ の数である。)で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 $R^a_n Al X_{3-n}$

(式中、 R^a は炭素原子数が1～15、好ましくは1～

4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは好ましくは $0 < m < 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 $R^a_n Al H_{3-n}$

(式中、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、mは好ましくは $2 \leq m < 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 $R^a_n Al (OR^b)_n X_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + q = 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

【0046】(B-1a)に属するアルミニウム化合物としてより具体的には下記がある。トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリベンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ*n*-アルキルアルミニウム。トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ*tert*-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム。トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム。ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド。 $(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$ (式中、x、y、zは正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)などで表されるイソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム。イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド。ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド。エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド。 $R^a_{2.5} Al (OR^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム。ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス

(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス(2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのアルキルアルミニウムアリーロキシド。ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド。エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム。ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム。エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げるができる。

【0047】また(B-1a)に類似する化合物も使用することができ、たとえば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げるができる。このような化合物として具体的には、

$(C_2H_5)_2 Al N (C_2H_5) Al (C_2H_5)_2$

などを挙げるができる。

【0048】前記(B-1b)に属する化合物としては、

$Li Al (C_2H_5)_4$

$Li Al (C_7H_{15})_4$ などを挙げるができる。

【0049】さらにその他にも、(B-1)有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

【0050】また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

【0051】これらのうち、有機アルミニウム化合物が好ましい。上記のような(B-1)有機金属化合物は、1種

単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0052】(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0053】従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0054】なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0055】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0056】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0057】アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いるこ

ともできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

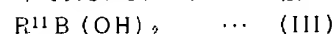
【0058】また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するA1成分がA1原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性または難溶性である。

【0059】本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式(II)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることができる。



式中、 R^{11} は炭素原子数が1~10の炭化水素基を示す。 R^{12} は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1~10の炭化水素基を示す。

【0060】前記一般式(II)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式(III)で表されるアルキルボロン酸と



(式中、 R^{11} は前記と同じ基を示す。)有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、-80℃~室温の温度で1分~24時間反応させることにより製造できる。

【0061】前記一般式(III)で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、n-プロピルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、n-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、n-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0062】このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、上述した(B-1)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0063】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0064】上記のような(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

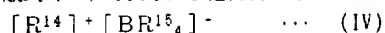
【0065】(B-3)遷移金属化合物と反応してイオン対

を形成する化合物

本発明で用いられる前記遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(B-3)(以下、「イオン化イオン性化合物」という。)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、USP-5321106号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。

【0066】具体的には、ルイス酸としては、 BR^{13}_3 (R^{13} は、互いに同一でも異なってもよく、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。)で示される化合物が挙げられ、たとえば、トリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

【0067】イオン性化合物としては、たとえば下記一般式(IV)で表される化合物が挙げられる。



式中、 $[R^{14}]^+$ としては、 H^+ 、カルボニウムカチオン、オキシニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

【0068】 R^{15} は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

【0069】前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン；N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ(イソプロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

【0070】前記ホスホニウムカチオンとして具体的

は、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアルキルホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

【0071】 $[R^{14}]^+$ としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

【0072】またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアルキルホスフォニウム塩などを挙げることができる。

【0073】トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(o,p-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(m,m-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(3,5-ジトリフルオロメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素などが挙げられる。

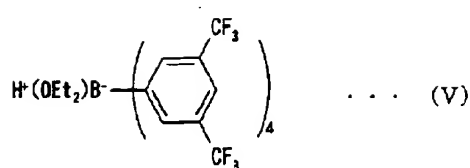
【0074】N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0075】ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0076】さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N,N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式(V)または(VI)で表されるホウ素化合物などを挙げることができる。

【0077】

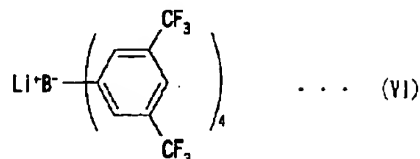
【化10】



(式中、Etはエチル基を示す。)

【0078】

【化11】



【0079】ボラン化合物として具体的には、たとえばデカボラン(14)；ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ドデカクロロデカボレートなどのアニオンの塩；トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ドデカハイドライドドデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケル酸塩(III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0080】カルボラン化合物として具体的には、たとえば下記がある。4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、6,9-ジカルバデカボラン(14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン(13)、2,7-ジカルバウンデカボラン(13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン。トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(14)、トリ(n-ブチル)アンモニウム6-カルバデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7-カルバウンデカボレート(13)、トリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート(12)、ト

リ(n-ブチル)アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(n-ブチル)アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジプロモ-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩。トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)銅酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)金酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)鉄酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)クロム酸塩(III)、トリ(n-ブチル)アンモニウムビス(トリプロモオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、トリス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)クロム酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)マンガン酸塩(IV)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)コバルト酸塩(III)、ビス〔トリ(n-ブチル)アンモニウム〕ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(IV)などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0081】ヘテロポリ化合物は、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニウム、ヒ素もしくは錳からなる原子と、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる1種または2種以上の原子からなっている。具体的には、リンバナジン酸、ゲルマノバナジン酸、ヒ素バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、シリコニオブ酸、リンモリブデン酸、チタンモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素モリブデン酸、錳モリ

ブデン酸、リンタングステン酸、ゲルマノタングステン酸、錳タングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リンタングストバナジン酸、ゲルマノタングストバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、ゲルマノモリブドタングストバナジン酸、リンモチブドタングステン酸、リンモリブドニオブ酸、これらの酸の塩、たとえば周期表第1族または第2族の金属、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどとの塩、およびトリフェニルエチル塩などの有機塩、およびイソポリ化合物を使用できるが、この限りではない。ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物としては、上記の化合物の中の1種に限らず、2種以上用いることができる。

【0082】上記のような(B-3)イオン化イオン性化合物は、1種単独または2種以上組み合わせ用いられる。本発明に係る環状オレフィン系共重合体の製造方法では、上記周期表第3～6族の遷移金属化合物(A)、(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物および(B-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物(B)とともに、必要に応じて後述するような、微粒子状担体(C)を用いることもできる。

【0083】(C)微粒子状担体

本発明で必要に応じて用いられる(C)微粒子状担体は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。このうち無機化合物としては多孔質酸化物、無機ハロゲン化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。

【0084】多孔質酸化物として、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、またはこれらを含む混合物、たとえば $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ などを例示することができる。これらの中で SiO_2 および Al_2O_3 からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を主成分とするものが好ましい。

【0085】なお、上記多孔質酸化物には少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

【0086】このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、粒径が $10\sim 300\mu\text{m}$ 、好ましくは $20\sim 200\mu\text{m}$ であって、比表面積が $50\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\sim 700\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3\sim 2.5\text{cc}/\text{g}$ の範囲にある

ことが望ましい。このような担体は、必要に応じて $100\sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150\sim 700^\circ\text{C}$ で焼成して用いられる。

【0087】無機ハロゲン化物としては、 MgCl_2 、 MgBr_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 などが用いられる。無機ハロゲン化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒で処理したもの、たとえば、無機ハロゲン化物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

【0088】本発明で用いられる粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる化合物であって含有するイオンが交換可能なものである。なお大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、六方細密パッキング型、アンチモン型、 CdCl_2 型、 CdI_2 型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。

【0089】このような粘土、粘土鉱物として具体的には、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシゲル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイ石群、バリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。

【0090】このような粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、水銀圧入法で測定した半径 20Å 以上の細孔容積が $0.1\text{cc}/\text{g}$ 以上のものが好ましく、 $0.3\sim 5\text{cc}/\text{g}$ のものが特に好ましい。ここで、細孔容積の測定は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により細孔半径として $20\sim 310\text{Å}$ の範囲で測定される。半径 20Å 以上の細孔容積が $0.1\text{cc}/\text{g}$ より小さい化合物を用いた場合には、高い重合活性が得られにくい傾向がある。

【0091】本発明で用いられる粘土、粘土鉱物は、化学処理を施すことができる。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理と粘土の結晶構造に影響を与える処理のいずれをも用いることができ

る。具体的には酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中のAl、Fe、Mgなどの陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

【0092】本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物を得ることもできる。ここで嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、ピラーと呼ばれる。また、層状物質の層間に別の物質（ゲスト化合物）を導入することをインターカレーションという。

【0093】インターカレーションするゲスト化合物としては、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ などの陽イオン性無機化合物； $Ti(OR)_4$ 、 $Zr(OR)_4$ 、 $PO(OR)_3$ 、 $B(OR)_3$ 、（Rは炭化水素基など）などの金属アルコラート； $[Al_13O_4(OH)_{24}]^{7+}$ 、 $[Zr_4(OH)_{14}]^{2+}$ 、 $[Fe_3O(OCOCH_3)_6]^+$ などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、 $Si(OR)_4$ 、 $Al(OR)_3$ 、 $Ge(OR)_4$ （Rは炭化水素基など）などの金属アルコラートなどを加水分解して得た重合物、 SiO_2 などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーの他の例としては上記水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。

【0094】本発明で用いられる粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、そのまま用いてもよいし、ボールミルによる粉碎、ふるい分けなどの処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後用いてもよい。さらに、単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの中で、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、バーミキュライト、ヘクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

【0095】有機化合物としては、粒径が10～300 μm の範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-

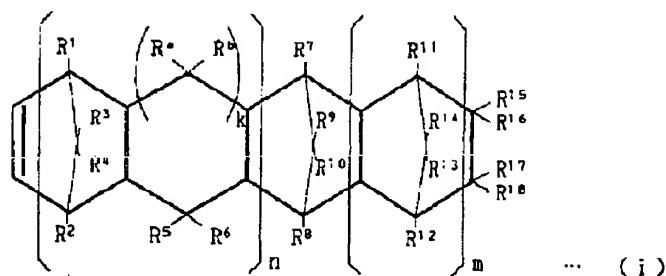
ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が2～14のオレフィンを主成分として生成される（共）重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される（共）重合体、およびこれらの変成体を例示することができる。

【0096】本発明において重合反応に供給される直鎖状または分岐鎖状のオレフィンとしては、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数が20以下の炭化水素系モノマー類がある。またさらに、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビシクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸、およびそのナトリウム、カリウム、リチウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウム等の金属塩がある。またさらに、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル等の α 、 β -不飽和カルボン酸エステルがある。またさらに、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸等の不飽和ジカルボン酸およびその酸無水物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル等のビニルエステル類がある。またさらに、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステル等の不飽和グリシジル基含有単量体などが挙げられる。これらのなかでは炭素原子数が2～10の炭化水素系モノマー好ましい。これらの直鎖状または分岐鎖状のオレフィンは、1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

【0097】本発明において重合反応に供給される環状オレフィンとしては、下記一般式(i)または(ii)で表される環状オレフィンが挙げられる。

【0098】

【化12】



【0099】式中、 n は0または1であり、 m は0または正の整数であり、 k は0または1である。なお k が1の場合には、 k を用いて表される環は6員環となり、 k が0の場合にはこの環は5員環となる。

【0100】 $R^1 \sim R^{18}$ ならびに R^a および R^b は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基である。ここで、ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

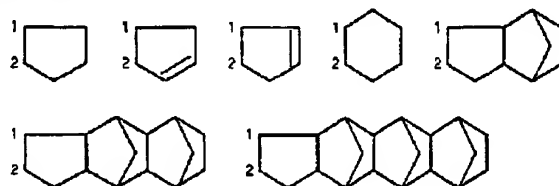
【0101】また炭化水素基としては、通常、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数1～20のハロゲン化アルキル基、炭素原子数3～15のシクロアルキル基または芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基など

が挙げられる。これらアルキル基はハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0102】シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としてはフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。さらに上記一般式(i)において、 R^{15} と R^{16} とが、 R^{17} と R^{18} とが、 R^{15} と R^{17} とが、 R^{16} と R^{18} とが、 R^{15} と R^{18} とが、あるいは R^{16} と R^{17} とがそれぞれ結合して(互いに共同して)、単環または多環の基を形成していてもよく、しかもこのようにして形成された単環または多環が二重結合を有していてもよい。ここで形成される単環または多環としては、具体的に以下のようなものが挙げられる。

【0103】

【化13】



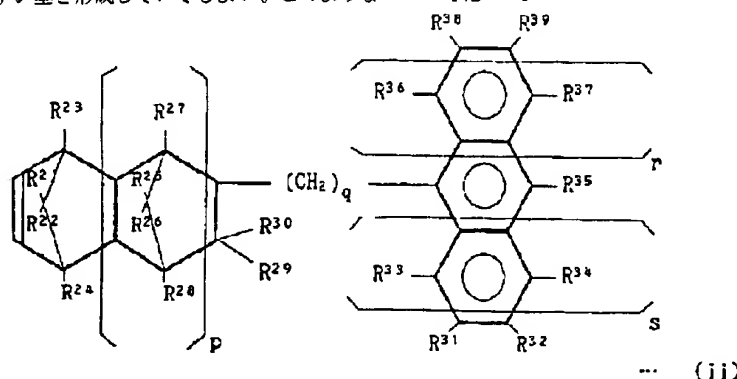
【0104】なお上記例示において、1または2の番号を付した炭素原子は、前記一般式(i)においてそれぞれ R^{15} (R^{16}) または R^{17} (R^{18}) に結合している炭素原子を表す。

【0105】また、 R^{15} と R^{16} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していてもよい。このような

アルキリデン基は、通常は炭素原子数2～20のアルキリデン基であり、このようなアルキリデン基の具体的な例としては、エチリデン基、プロピリデン基およびイソプロピリデン基が挙げられる。

【0106】

【化14】



【0107】式中、 p および q はそれぞれ独立に、0または正の整数であり、 r および s はそれぞれ独立に、

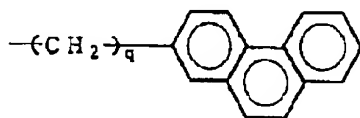
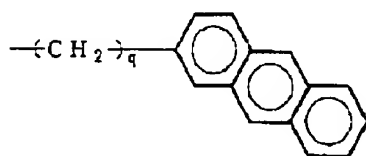
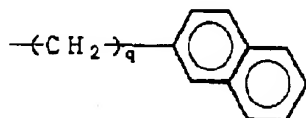
0、1または2である。また、 $R^{21} \sim R^{39}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基またはアル

コキシ基である。

【0108】ここでハロゲン原子は、上記一般式 (i) 中のハロゲン原子と同じである。また炭化水素基としては、通常、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数3~15のシクロアルキル基または芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基などが挙げられる。これらアルキル基はハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0109】シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としては、アリール基、アラール基などが挙げられ、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基、フェニルエチル基などが挙げられる。

【0110】アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などが挙げられる。ここで、 R^{29}



【0113】ここで、 q は一般式 (ii) における q と同じである。上記のような一般式 (i) または (ii) 表される環状オレフィンとしては、具体的には、ビシクロ-2-ヘプテン誘導体 (ビシクロヘプト-2-エン誘導体)、トリシクロ-3-デセン誘導体、トリシクロ-3-ウンデセン誘導体、テトラシクロ-3-ドデセン誘導体、ペンタシクロ-4-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロペンタデカジエン誘導体、ペンタシクロ-3-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロ-3-ヘキサデセン誘導体、ペンタシクロ-4-ヘキサデセン誘導体、ヘキサシクロ-4-ヘプタデセン誘導体、ヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-4-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体、オクタシクロ-5-ドコセン誘導体、ノナシクロ-5-ペンタコセン誘導体、ノナシクロ-6-ヘキサコセン誘導体、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン誘導体、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン誘導体などが挙げられる。

【0114】以下に上記のような一般式 (i) または (ii) で表される環状オレフィンのより具体的な例を示す。ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン (=ノルボルネン)、5-メチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5,6-ジメチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、1-メチルビ

および R^{30} が結合している炭素原子と、 R^{33} が結合している炭素原子または R^{31} が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数1~3のアルキレン基を介して結合していてもよい。すなわち、上記二個の炭素原子がアルキレン基を介して結合している場合には、 R^{29} と R^{33} とが、または、 R^{30} と R^{31} とが互いに共同して、メチレン基 ($-CH_2-$)、エチレン基 ($-CH_2CH_2-$) またはプロピレン基 ($-CH_2CH_2CH_2-$) の内のいずれかのアルキレン基を形成している。

【0111】さらに、 $r=s=0$ のとき、 R^{35} と R^{32} または R^{35} と R^{39} とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。具体的には、 $r=s=0$ のとき、 R^{35} と R^{32} とにより形成される以下のような芳香族環が挙げられる。

【0112】

【化15】

シクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5-エチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5-*n*-ブチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5-イソブチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、7-メチルビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エンなどのビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン誘導体。トリシクロ [4.3.0.12.5] -3-デセン、2-メチルトリシクロ [4.3.0.12.5] -3-デセン、5-メチルトリシクロ [4.3.0.12.5] -3-デセンなどのトリシクロ [4.3.0.12.5] -3-デセン誘導体。トリシクロ [4.4.0.12.5] -3-ウンデセン、10-メチルトリシクロ [4.4.0.12.5] -3-ウンデセンなどのトリシクロ [4.4.0.12.5] -3-ウンデセン誘導体。テトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、8-メチルテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、8-エチルテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、8-プロピルテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、8-ブチルテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、8-イソブチルテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、8-ヘキシルテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、8-シクロヘキシルテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、8-ステアリルテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、5,10-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、2,10-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -

3-ドデセン、8,9-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、8-エチル-9-メチルテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、11,12-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、2,7,9-トリメチルテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、2,7-ジメチル-9-エチルテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、9-イソブチル-2,7-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、9,11,12-トリメチルテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、9-エチル-11,12-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、9-イソブチル-11,12-ジメチルテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、5,8,9,10-テトラメチルテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、8-エチリデンテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、8-エチリデン-9-メチルテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、8-エチリデン-9-エチルテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、8-エチリデン-9-イソプロピルテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、8-エチリデン-9-ブチルテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、8-n-プロピリデンテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-メチルテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-エチルテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-イソプロピルテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-ブチルテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、8-イソプロピリデンテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-メチルテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-エチルテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-ブチルテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、8-クロロテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、8-フルオロテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン、8,9-ジクロロテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセンなどのテトラシクロ [4.4.0.12.5.17.10] -3-ドデセン誘導体。ペンタシクロ [6.5.1.13.6.02.7.09.13] -4-ペンタデセン、1,3-ジメチルペンタシクロ [6.5.1.13.6.02.7.09.13] -4-ペンタデセン、1,6-ジメチルペンタシクロ [6.5.1.13.6.02.7.09.13] -4-ペンタデセン、14,15-ジメチルペンタシクロ [6.5.1.13.6.02.7.09.13] -4-ペンタデセンなどのペンタシクロ [6.5.1.13.6.02.7.09.13] -4-ペンタデセン誘導体。ペンタシクロ [7.4.0.12.5.19.12.08.13] -3-ペンタデセン、メチル置換ペンタシクロ [7.4.0.12.5.19.12.08.13] -3-ペンタデセンなどのペンタシクロ [7.4.0.12.5.19.12.08.13] -3-ペンタデセン誘導体。ペンタシクロ

[6.5.1.13.6.02.7.09.13] -4,10-ペンタデカジエンなどのペンタシクロペンタデカジエン化合物。ペンタシクロ [8.4.0.12.5.19.12.08.13] -3-ヘキサデセン、11-メチルペンタシクロ [8.4.0.12.5.19.12.08.13] -3-ヘキサデセン、11-エチルペンタシクロ [8.4.0.12.5.19.12.08.13] -3-ヘキサデセン、10,11-ジメチルペンタシクロ [8.4.0.12.5.19.12.08.13] -3-ヘキサデセンなどのペンタシクロ [8.4.0.12.5.19.12.08.13] -3-ヘキサデセン誘導体。ペンタシクロ [6.6.1.13.6.02.7.09.14] -4-ヘキサデセン、1,3-ジメチルペンタシクロ [6.6.1.13.6.02.7.09.14] -4-ヘキサデセン、1,6-ジメチルペンタシクロ [6.6.1.13.6.02.7.09.14] -4-ヘキサデセン、15,16-ジメチルペンタシクロ [6.6.1.13.6.02.7.09.14] -4-ヘキサデセンなどのペンタシクロ [6.6.1.13.6.02.7.09.14] -4-ヘキサデセン誘導体。ヘキサシクロ [6.6.1.13.6.110.13.02.7.09.14] -4-ヘプタデセン、12-メチルヘキサシクロ [6.6.1.13.6.110.13.02.7.09.14] -4-ヘプタデセン、12-エチルヘキサシクロ [6.6.1.13.6.110.13.02.7.09.14] -4-ヘプタデセン、12-イソブチルヘキサシクロ [6.6.1.13.6.110.13.02.7.09.14] -4-ヘプタデセンなどのヘキサシクロ [6.6.1.13.6.110.13.02.7.09.14] -4-ヘプタデセン誘導体。ヘプタシクロ [8.7.0.12.9.14.7.111.17.03.8.012.16] -5-エイコセンなどのヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体。ヘプタシクロ [8.7.0.13.6.110.17.112.15.02.7.011.16] -4-エイコセン、ジメチル置換ヘプタシクロ [8.7.0.13.6.110.17.112.15.02.7.011.16] -4-エイコセンなどのヘプタシクロ [8.7.0.13.6.110.17.112.15.02.7.011.16] -4-エイコセン誘導体。ヘプタシクロ [8.8.0.12.9.14.7.111.18.03.8.012.17] -5-ヘンエイコセン、ヘプタシクロ [8.8.0.14.7.111.18.113.16.03.8.012.17] -5-ヘンエイコセン、15-メチルヘプタシクロ [8.8.0.14.7.111.18.113.16.03.8.012.17] -5-ヘンエイコセン、トリメチル置換ヘプタシクロ [8.8.0.14.7.111.18.113.16.03.8.012.17] -5-ヘンエイコセンなどのヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体；オクタシクロ [8.8.0.12.9.14.7.111.18.113.16.03.8.012.17] -5-ドコセン、15-メチルオクタシクロ [8.8.0.12.9.14.7.111.18.113.16.03.8.012.17] -5-ドコセン、15-エチルオクタシクロ [8.8.0.12.9.14.7.111.18.113.16.03.8.012.17] -5-ドコセンなどのオクタシクロ [8.8.0.12.9.14.7.111.18.113.16.03.8.012.17] -5-ドコセン誘導体。ノナシクロ [10.9.1.14.7.113.20.115.18.02.10.03.8.012.21.014.19] -5-ペンタコセン、トリメチル置換ノナシクロ [10.9.1.14.7.113.20.115.18.02.10.03.8.012.21.014.19] -5-ペンタコセンなどのノナシクロ [10.9.1.14.7.113.20.115.18.02.10.03.8.012.21.014.19] -5-ペンタコセン誘導体。ノナシクロ [10.10.1.15.8.114.21.116.19.02.11.04.9.013.22.015.20] -6-ヘキサコセンなどのノナシクロ [10.1

0.1.15, 8.114, 21.116, 19.02, 11.04, 9.013, 22.015, 20] - 6-ヘキサセン誘導体。そしてさらには、5-フェニル-ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5-メチル-5-フェニル [2.2.1] ヘプト-2-エン、5-ベンジル-ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5-トリル-ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5-(エチルフェニル)-ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5-(イソプロピルフェニル)-ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5-(ビフェニル)-ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5-(β -ナフチル)-ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5-(α -ナフチル)-ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5-(アントラセニル)-ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、5,6-ジフェニル-ビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン、8-フェニル-テトラシクロ [4.4.0.12,5.17,10]-3-ドデセン、8-メチル-8-フェニル-テトラシクロ [4.4.0.12,5.17,10]-3-ドデセン、8-ベンジル-テトラシクロ [4.4.0.12,5.17,10]-3-ドデセン、8-トリル-テトラシクロ [4.4.0.12,5.17,10]-3-ドデセン、8-(エチルフェニル)-テトラシクロ [4.4.0.12,5.17,10]-3-ドデセン、8-(イソプロピルフェニル)-テトラシクロ [4.4.0.12,5.17,10]-3-ドデセン、8,9-ジフェニル-テトラシクロ [4.4.0.12,5.17,10]-3-ドデセン、8-(ビフェニル)-テトラシクロ [4.4.0.12,5.17,10]-3-ドデセン、8-(β -ナフチル)-テトラシクロ [4.4.0.12,5.17,10]-3-ドデセン、8-(α -ナフチル)-テトラシクロ [4.4.0.12,5.17,10]-3-ドデセン、8-(アントラセニル)-テトラシクロ [4.4.0.12,5.17,10]-3-ドデセン、(シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物) にシクロペンタジエンをさらに付加した化合物、11,12-ベンゾ-ペンタシクロ [6.5.1.13,6.02,7.09,13]-4-ペンタデセン、11,12-ベンゾ-ペンタシクロ [6.6.1.13,6.02,7.09,14]-4-ヘキサデセン、11-フェニル-ヘキサシクロ [6.6.1.13,6.110,13.02,7.09,14]-4-ヘプタデセン、14,15-ベンゾ-ヘプタシクロ [8.7.0.12,9.14,7.111,17.03,8.012,16]-5-エイコセンなど。

【0115】本発明に係る環状オレフィン系共重合体の製造方法では、上記のような触媒の存在下、上記直鎖状または分岐鎖状のオレフィンと、上記環状オレフィンとを共重合させる。図1に、本発明で用いられるオレフィン重合用触媒の調製工程を示す。

【0116】重合の際には、各触媒成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

(1) 成分(A)と、(B-1)有機金属化合物、(B-2)有機アルミニウムオキシ化合物および(B-3)イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の成分(B) (以下単に「成分(B)」という。)とを任意の順序で重合器に添加する方法。

(2) 成分(A)と成分(B)を予め接触させた触媒を重合器に添加する方法。

(3) 成分(A)と成分(B)を予め接触させた触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合成分(B)は、同一でも異なってもよい。

(4) 成分(A)を微粒子担体(C)に担持した触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(5) 成分(A)と成分(B)とを微粒子担体(C)に担持した触媒を重合器に添加する方法。

(6) 成分(A)と成分(B)とを微粒子担体(C)に担持した触媒成分、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合成分(B)は、同一でも異なってもよい。

(7) 成分(B)を微粒子担体(C)に担持した触媒成分、および成分(A)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(8) 成分(B)を微粒子担体(C)に担持した触媒成分、成分(A)、および成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合成分(B)は、同一でも異なってもよい。

【0117】上記の微粒子担体(C)に成分(A)および成分(B)が担持された固体触媒成分はオレフィンが予備重合されていてもよい。本発明では、共重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法いずれにおいても実施でき、好ましくは液相重合法が採用される。

【0118】共重合の際に用いられる不活性化炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、共重合に用いる直鎖状または分岐鎖状のオレフィンあるいは環状オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0119】これらの不活性化炭化水素媒体のうちで脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素、芳香族炭化水素が好ましい。また、重合に用いる直鎖状または分岐鎖状のオレフィンあるいは環状オレフィン自身を溶媒として用いることも好ましい。

【0120】共重合を行うに際して、成分(A)は、反応容積1リットル当り、通常 10^{-8} ~ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-7} ~ 10^{-3} モルとなるような量で用いられる。成分(B-1)は、成分(B-1)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比〔(B-1)/M〕が、通常0.01~5000、好ましくは0.05~2000となるよ

うな量で用いられる。成分(B-2)は、成分(B-2)中のアルミニウム原子と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(B-2)/M]が、通常10~5000、好ましくは20~2000となるような量で用いられる。成分(B-3)は、成分(B-3)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(B-3)/M]が、通常1~10、好ましくは1~5となるような量で用いられる。

【0121】また、このようなオレフィン重合触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常-50~200℃、好ましくは0~170℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧~100k g/cm²、好ましくは常圧~50k g/cm²の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。

【0122】本発明で得られる環状オレフィン系共重合体は、直鎖状または分岐鎖状のオレフィン(i)から誘導される構成単位(Ui)と、環状オレフィン(ii)から誘導される構成単位(Uii)とのモル比[(Ui):(Uii)]は、99:1~1:99、好ましくは98:2~2:98であることが望ましい。また、本発明で得られる環状オレフィン系共重合体の極限粘度[η]は、0.01~10dl/gであることが望ましい。

【0123】

【発明の効果】本発明に係る環状オレフィン系共重合体の製造方法によれば、高い重合活性で環状オレフィン系共重合体を得ることができる。また、得られた環状オレフィン系共重合体は、分子量分布が狭い。

【0124】

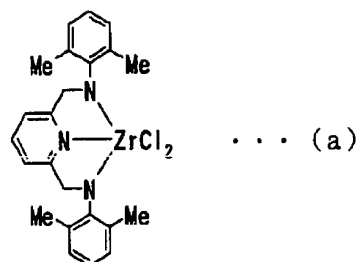
【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0125】

【実施例1】十分に窒素置換した内容積100mlのガラス製オートクレープに0.41g/ml濃度のノルボルネンのシクロヘキサン溶液を20ml装入し、液相および気相をエチレンで飽和させた。これに、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で2ミリモル、引き続き、下記式(a)で示される遷移金属化合物(A-1)を4μモル加え重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、25℃で1時間、重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、ノルボルネン含量37モル%のポリマー1.37gが得られた。

【0126】

【化16】



【0127】

【実施例2】十分に窒素置換した内容積100mlのガラス製オートクレープにシクロヘキサン20ml、次いでテトラシクロ[4.4.0.12.5.17.10]-3-ドデセン(以下「TCD」と略記する。)を10.0g装入し、液相および気相をエチレンで飽和させた。これに、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で2ミリモル、引き続き、前記式(a)で示される遷移金属化合物(A-1)を4μモル加え重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、25℃で1時間、重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、TCD含量29モル%のポリマー1.02gが得られた。

【0128】

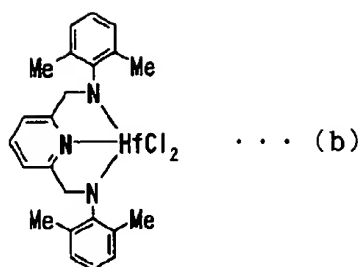
【実施例3】十分に窒素置換した内容積100mlのガラス製オートクレープに0.41g/ml濃度のノルボルネンのシクロヘキサン溶液を20ml装入し、液相および気相をエチレンで飽和させた。これに、トリイソブチルアルミニウムを0.5ミリモル、前記式(a)で示される遷移金属化合物(A-1)を4μモル、トリフェニルカルベニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート6μモル、この順序で加え重合を開始した。常圧のエチレンガス雰囲気下、25℃で1時間、重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、ノルボルネン含量35モル%のポリマー1.52gが得られた。

【0129】

【実施例4】実施例1の重合において、遷移金属化合物(A-1)の代わりに下記式(b)で示される遷移金属化合物(A-2)を4μモル用いたこと以外は実施例1と同様にしてエチレンとノルボルネンとの共重合を行った。その結果、ノルボルネン含量31モル%のポリマー0.81gが得られた。

【0130】

【化17】



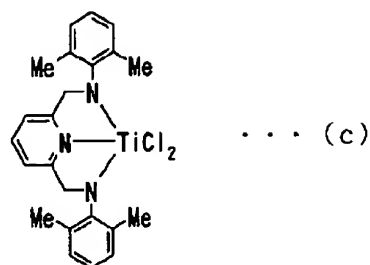
【0131】

【実施例5】実施例1の重合において、遷移金属化合物(A-1)の代わりに下記式(c)で示される遷移金属化合物(A-3)を1μmol用いたこと以外は実施例1と同様にしてエチレンとノルボルネンとの共重合を行った。その結果、ノルボルネン含量26mol%のポリマー0.78

gが得られた。

【0132】

【化18】

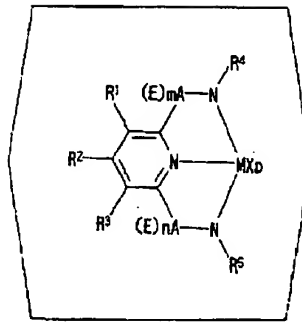


【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いられる環状オレフィン系共重合用触媒の調製工程を示す説明図である。

【図1】

遷移金属成分



M: 周期表第3～6族の遷移金属原子

m および n : 0ないし2の整数

 $R^1 \sim R^5$: 水素、ハロゲン、炭化水素基等E: 炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、
リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる
少なくとも1種の元素を有する置換基

p : Mの価数を満たす数、

X : 水素、ハロゲン、炭化水素基等

有機金属化合物

有機アルミニウムオキシ化合物

遷移金属化合物と反応して
イオン対を形成する化合物

第3成分

(微粒子状担体)

直鎖状又は分岐
鎖状の α -オレフィン
と環状オレフィン

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J02S AA01A AA02A AB01A AC02A
AC03A AC08A AC09A AC22A
AC26A AC27A AC32A AC37A
AC38A BA00A BA03B BB00A
BB02B BC14B BC15B BC16B
BC20B BC24B BC25B BC26B
BC39B BC40B CA25C CA27C
CA28C CA29C CA30C EA01
EB02 EB04 EB05 EB06 EB07
EB08 EB09 EB10 EB18 EB21
EB24 EB25 EC02 FA03 GA06
GB01
4J100 AA02P AA03P AA04P AA07P
AA15P AA16P AA17P AA18P
AA19P AA21P AG02P AG04P
AJ02P AJ08P AJ09P AK07P
AK12P AK31P AK32P AL03P
AL04P AL10P AR11Q BC07Q
BC08Q BC12Q BC37Q CA04
FA09